

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: 88400283.3

① Int. Cl.⁴: **C 09 K 15/12**
A 61 K 7/48, A 61 K 7/06

㉑ Date de dépôt: 08.02.88

㉒ Priorité: 09.02.87 FR 8701539

㉓ Date de publication de la demande:
31.08.88 Bulletin 88/35

㉔ Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI NL

㉕ Demandeur: **L'OREAL**
14, Rue Royale
F-75008 Paris (FR)

㉖ Inventeur: **n'Guyen, Quang Lan**
45, avenue Alsace Lorraine
F-92180 Antony (FR)

Grist, Jacqueline
11, Quai de la Baronne
F-94480 Abion (FR)

Millecamps, Françoise
11, Square A. Renoir
F-75014 Paris (FR)

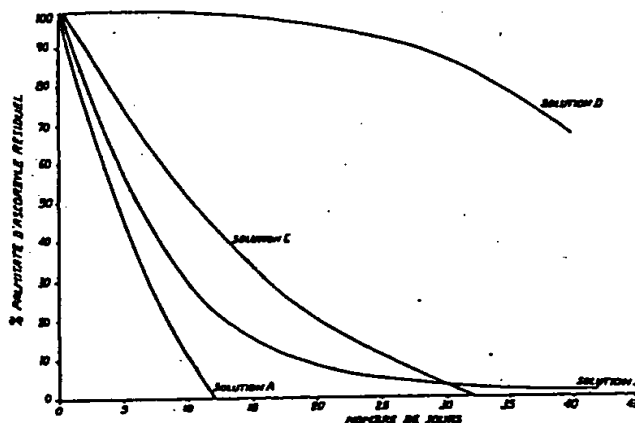
㉗ Mandataire: **Nony, Michel et al**
Cabinet NONY & CIE 29, rue Cambacérès
F-75008 Paris (FR)

㉘ Nouveau système anti-oxydant à base d'un ester d'ascorbyle stabilisé, contenant en association au moins un agent complexant et au moins un thiol, et compositions contenant un tel système anti-oxydant.

㉙ Système anti-oxydant à base d'au moins un ester d'ascorbyle stabilisé par au moins un agent complexant et au moins un thiol.

Ce système peut contenir en outre un tocophérol ou de l'acide caféique ou un de ses esters.

Utilisation dans des compositions alimentaires ou dans des compositions cosmétiques.



Description

Nouveau système anti-oxydant à base d'un ester d'ascorbyle stabilisé, contenant en association au moins un agent complexant et au moins un thiol, et compositions contenant un tel système anti-oxydant.

La présente invention a pour objet un nouveau système anti-oxydant à base d'un ester d'ascorbyle stabilisé, contenant, en association, au moins un agent complexant et au moins un thiol, l'utilisation d'un tel système anti-oxydant et des compositions à base de matières oléagineuses contenant un tel système, notamment des compositions cosmétiques.

On sait que les corps gras ont tendance à s'oxyder, même à température ambiante, et cette oxydation (ou rancissement) leur fait acquérir de nouvelles propriétés, notamment gustatives ou olfactives qui sont généralement considérées comme indésirables lorsque ces corps gras sont incorporés par exemple dans des compositions alimentaires ou dans des compositions cosmétiques.

On utilise donc couramment, dans les compositions contenant des corps gras, des agents protecteurs qui jouent en fait le rôle d'anti-oxydants.

Parmi les anti-oxydants connus, on utilise couramment l'acide ascorbique qui agit notamment par absorption directe d'oxygène. Toutefois, l'acide ascorbique est très peu soluble dans les corps gras et est donc difficilement utilisable pour protéger ceux-ci contre l'oxydation.

Afin de solubiliser la molécule d'acide ascorbique dans les matières grasses, on a proposé l'utilisation de divers esters d'ascorbyle tels que par exemple le stéarate, le palmitate ou le laurate d'ascorbyle ; voir par exemple l'article de C.F. BOURGEOIS, "Revue Française des Corps Gras", n° 9, pages 353-356 (Septembre 1981).

On sait qu'en-dehors de leurs propriétés anti-oxydantes propres, les dérivés ascorbiques ont également la propriété d'améliorer l'activité d'agents anti-oxydants tels que les tocophérols ou l'acide caféique et ses esters, en favorisant la régénération de ces agents anti-oxydants ; voir par exemple H.S. OLCOTT, "Oil Soap", 18, (1941), 77 et le brevet U.S. 2.462.663.

On a également proposé diverses améliorations de ces agents anti-oxydants binaires, du type dérivés ascorbiques + tocophérols ou dérivés ascorbiques + dérivés caféiques, en prévoyant l'addition d'un troisième constituant améliorant encore les effets anti-oxydants. Parmi les troisièmes constituants de ces systèmes ternaires, on peut citer notamment l'acide p-aminobenzoïque (brevet U.S. 2.462.663), des phospholipides (R.W. RIEMENSCHNEIDER et al., "Oil Soap" (1944), 47), des amines (KLAUI, "The Functional (Technical) Uses of Vitamins", ed. by M. STEIN, University of Nottingham Seminar Vitamins, London, England, (1971), page 110), etc...

On a maintenant découvert qu'il est possible d'améliorer notablement les propriétés anti-oxydantes des esters d'ascorbyle en utilisant ces anti-oxydants conjointement avec au moins un agent complexant et ou moins un thiol. On observe alors un effet de synergie important.

La présente invention a donc pour objet un nouveau système anti-oxydant à base d'au moins un ester d'ascorbyle stabilisé, caractérisé par le fait, qu'il comprend au moins un agent complexant et au moins un thiol.

L'ester d'ascorbyle est bien entendu un ester soluble dans les corps gras, et en particulier un ester d'un acide aliphatique ayant de 6 à 24 atomes de carbone tel que par exemple le stéarate, le palmitate ou le laurate d'ascorbyle.

On entend par agent complexant un composé qui est capable d'inhiber par chélation l'effet catalytique des métaux de transition à l'état libre dans le milieu.

Parmi les agents complexants utilisables, on citera notamment l'acide éthylènediamine tétracétique (EDTA), le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine pentacétique, le salicylate d'hexadécylamine (SHDA) l'acide citrique, l'acide tartrique et son sel de sodium, l'acide phytique, le dibenzylthiocarbamate ou leurs mélanges.

Outre au moins un de ces agents complexants, la composition de l'invention peut également contenir un agent complexant secondaire comme le sorbitol.

Selon la présente demande, on entend par thiol, un composé réducteur qui contribue à maintenir les esters d'ascorbyle sous leur forme réduite.

Parmi les thiols utilisables selon l'invention, on citera en particulier : la N-acétyl cystéine, le glutathion ou leurs mélanges.

Le nouveau système anti-oxydant tel que défini ci-dessus peut se présenter notamment sous la forme d'une composition liquide huileuse ; ou encore le système anti-oxydant se présente sous la forme d'une solution alcoolique telle qu'éthanolique.

Dans le système anti-oxydant de l'invention, les proportions relatives des trois catégories de constituants principaux dépendent en particulier des masses moléculaires de l'agent complexant et du thiol. Généralement, le thiol est présent à raison de 1 à 37,5 % et l'agent complexant à raison de 2 à 25 % en poids par rapport au poids total de ces trois types de constituants.

Lorsqu'un agent complexant secondaire est utilisé en même temps que l'agent complexant principal, il est présent en une proportion telle que le mélange soit compris entre 2 et 25 % en poids.

L'ester d'ascorbyle est généralement présent dans le système anti-oxydant à trois constituants, en une proportion comprise entre 5 et 87,5 % en poids.

L'invention a également pour objet un système anti-oxydant tel que défini ci-dessus qui contient en outre un autre anti-oxydant choisi parmi les tocophérols et l'acide caféique (ou acide 3,4- dihydroxycinnamique) ou ses

esters.

Par "tocophérols", on entend non seulement l' α -tocophérol mais également le β , γ ou δ tocophérol ainsi que les mélanges de ceux-ci.

Parmi les esters de l'acide caféique, on peut notamment citer les alkyl esters tel que les méthyl, éthyl ou butyl esters et le phytol ester.

On a constaté de façon tout-à-fait surprenante que, dans de telles associations, l'activité anti-oxydante des tocophérols et de l'acide caféique, résultait d'un effet de synergie important grâce à la présence de l'ester d'ascorbyle stabilisé par le couple agent complexant - thiol.

Selon cette forme de réalisation de l'invention, le système anti-oxydant est de préférence constitué de :
0,5 à 20 % de tocophérol (s) ou
d'acide caféique (ou d'un de ses esters)
8 à 70 % d'un ester d'ascorbyle
4 à 20 % d'un agent complexant
2 à 30 % d'un thiol.

Le rapport molaire de l'ester d'ascorbyle au(x) tocophérol(s) ou à l'acide caféique ou un de ses esters doit être de préférence supérieur ou égal 3.

Cet effet de synergie peut encore être amélioré lorsque le système anti-oxydant est à base de tocophérol (s) en y associant un polypeptide.

Selon cette autre forme de réalisation, la teneur en polypeptide est de préférence comprise entre 1,5 et 80 %.

Le rapport en poids du polypeptide au (x) tocophérol(s) doit être de préférence supérieure ou égal à 3. Les polypeptides ont un poids moléculaire moyen compris entre environ 1.000 et environ 100.000. Parmi ceux-ci peut en particulier mentionner les suivants :

(a) Le polypeptide vendu sous la dénomination de "KERASOL" (polypeptide de la kératine soluble de poids moléculaire moyen d'environ 100.000) par la Société CRODA Chemicals Ltd.

(b) Le polypeptide vendu sous la dénomination de "Polypeptide SF" (polypeptide de collagène animal partiellement neutralisé de poids moléculaire moyen d'environ 1000) par la Société NAARDEN.

(c) Le polypeptide vendu sous la dénomination de "Polypeptide LSN" (polypeptide de collagène animal sous forme de sel d'ammonium contenant environ 3 % (max) de sel inorganique) par la Société NAARDEN, et

(d) Le polypeptide vendu sous la dénomination de "LACTOLAN" (polypeptide obtenu à partir du lait frais de vache préalablement délipidé) par les LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES de NANCY.

L'invention a également pour objet des compositions contenant des corps gras, caractérisées par le fait qu'elles renferment au moins un système anti-oxydant tel que défini précédemment.

Les compositions de l'invention peuvent être notamment des compositions alimentaires (huiles comestibles, saindoux, beurre, margarine ou autres succédanés de beurre) ou des compositions cosmétiques.

Les corps gras présents dans les compositions cosmétiques de l'invention sont par exemple des corps gras d'origine animale tels que la cétine (blanc de baleine), la cire d'abeille, la lanoline, le perhydrosqualène, l'huile de tortue, etc... ; des corps gras végétaux sous forme d'huiles, de graisses ou de cires tels que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile d'olive, ... ; les huiles de coprah ou de palmiste hydrogénées, le beurre de cacao, la cire de Carnauba, la cire de Montana ; ainsi que des huiles synthétiques constituées par des esters et/ou éthers de glycérol ou de glycol tels que par exemple ceux qui sont décrits dans les brevets français n° 75.24656, 75.24657 et 75.24658.

En plus des corps gras plus ou moins oxydables, les compositions cosmétiques peuvent contenir des produits sensibles à l'oxydation tels que par exemple de la vitamine F ou du β -carotène.

Les compositions cosmétiques selon l'invention se présentent sous la forme de solutions huileuses, d'émulsions, de produits solides ou de lotions. Elles constituent notamment des laits pour les soins de la peau, des crèmes (crèmes pour le visage, pour les mains, pour le corps, crèmes anti-solaires, crèmes démaquillantes, crèmes fonds de teint), des fonds de teint fluides, des laits démaquillants, des laits anti-solaires, des huiles pour le bain, des rouges à lèvres, des fards à paupières, des sticks déodorants, etc...

Selon une forme de réalisation préférée, les compositions cosmétiques se présentent sous forme de crèmes destinées à la protection de l'oxydation des lipides de la peau.

Dans les compositions cosmétiques selon l'invention, le système anti-oxydant tel que défini ci-dessus est généralement présent de sorte que l'on ait les proportions suivantes par rapport au poids total de la composition :

Tocophérol(s)

ou

Acide caféique (ou un de ses esters) 0 à 0,5 %

et de préférence de 0,05 à 0,5 %

Ester d'ascorbyle 0,45 à 1,6 %

Agent complexant 0,2 à 0,5 %

Thiol 0,1 à 0,7 %

Lorsque le système anti-oxydant est à base de tocophérol(s) la proportion du polypeptide éventuellement présent est alors comprise entre 0,05 à 8 % par rapport au poids total de la composition.

Les compositions de l'invention peuvent en outre contenir des composés actifs ou des ingrédients utilisés de façon usuelle dans les compositions mentionnées ci-dessus, tels que des agents tensio-actifs, des colorants, des parfums, des produits astringents, des produits absorbant l'ultra-violet, des solvants organiques, de l'eau, etc...

5 Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

On va maintenant donner à titre d'illustration plusieurs exemples de systèmes anti-oxydants selon l'invention ainsi que des exemples de compositions cosmétiques contenant de tels systèmes anti-oxydants.

Exemple 1

10 Palmitate d'ascorbyle 76 %
Acide citrique 16 %
N-acétyl cystéine 8 %

Exemple 2

15 Palmitate d'ascorbyle 73 %
Acide citrique 9 %
Glutathion 9 %
N-acétyl cystéine 9 %

Exemple 3

20 Palmitate d'ascorbyle 79 %
Acide citrique 5 %
EDTA 12 %
N-acétyl cystéine 4 %

Exemple 4

25 Tocophérols (mélange α, β, γ et δ) 7 %
Palmitate d'ascorbyle 65 %
Acide citrique 7 %
30 EDTA 13 %
N-acétyl cystéine 9 %

Exemple 5

35 Tocophérols 11 %
Palmitate d'ascorbyle 65 %
Salicylate d'hexadécylamine 6 %
Sorbitol 9 %
N-acétyl cystéine 9 %

Exemple 6

40 Tocophérols 16 %
Palmitate d'ascorbyle 63 %
Glutathion 6 %
N-acétyl cystéine 3 %
45 Acide citrique 3 %
EDTA 9 %

Exemple 7

50 Acide caféique 8 %
Palmitate d'ascorbyle 49 %
Acide citrique 4 %
EDTA 10 %
Glutathion 10 %
N-acétyl cystéine 19 %

Exemple 8

55 Acide caféique 7 %
Palmitate d'ascorbyle 65 %
Tartrate de sodium 8 %
60 N-acétyl cystéine 20 %

Exemple 9

65 Acide caféique 8 %
Palmitate d'ascorbyle 70 %
Salicylate d'hexadécylamine 15 %

N-acétyl cystéine 7 %

Exemple 10

Tocophérols 9 %

Palmitate d'ascorbyle 36 %

Acide citrique 4,5 %

N-acétyl cystéine 4,5 %

EDTA 1,5 %

Polypeptide "KERASOL" (matière active) 44,5 %

5

10

Exemple 11

Tocophérols 5 %

Palmitate d'ascorbyle 21,5 %

Acide citrique 2,5 %

N-acétyl cystéine 1 %

Glutathion 1 %

EDTA 2,5 %

Polypeptide "Polypeptide SF" (matière active) 66,5 %

15

20

EXEMPLES DE COMPOSITIONS COSMETIQUESI - Crème de soin "émulsion eau-dans-l'huile"

- Lanolate de magnésium	14,4 %	25
- Alcool de lanoline	3,6 %	
- Huile de tournesol	40,0 %	
- Myristate d'isopropyle	8,0 %	30
- Ozokérite	4,0 %	
- Vitamine F	2,0 %	
- Acide ascorbique	0,5 %	35
- Lécithine de soja	5 %	
- Tocophérols	0,25 %	40
- Palmitate d'ascorbyle	1,0 %	
- Glutathion	0,1 %	
- N-acétyl-cystéine	0,05 %	45
- Acide citrique	0,05 %	
- EDTA	0,15 %	50

55

60

65

- Parfum	0,8	%
- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3	%
- Eau	q.s.p.. 100	% en poids

II - Baume anhydre

- Huile de Karité	60,0	%
- Huile de tournesol	20,0	%
- Vitamine F	2,0	%
- Lécithine de soja	4,9	%
- Tocophérols	0,2	%
- Palmitate d'ascorbyle	1,13	%
- Glutathion	0,35	%
- Acide citrique	0,15	%
- N-acétyl cystéine	0,35	%
- EDTA	0,15	%
- Vaseline	q.s.p.. 100	% en poids

III - Huile pour le visage et le corps

- Huile de karité	2,0	%
- Huile de tournesol	31,8	%
- Vitamine F	2,0	%
- Huile de soja	32,0	%
- Tocophérols	0,1	%
- Acide citrique	0,05	%
- Palmitate d'ascorbyle	1,0	%
- N-acétyl cystéine	0,1	%
- EDTA	0,15	%
- Lécithine de soja	0,1	%
- Huile d'arachide	q.s.p.. 100	% en poids

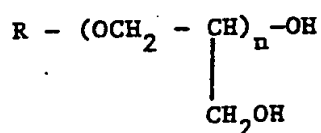
IV - Crème de soin émulsion huile-dans-l'eau

- Monostéarate de sorbitan à 20 moles d'oxyde d'éthylène (Tween 60)	1,0%
- Stéarate de glycérol	2,0%

- Acide stéarique.....	1,4%
- Triéthanolamine.....	0,7%
- Alcool cétylique.....	0,5%
- Huile de tournesol.....	15,0%
- Vitamine F.....	2,0%
- Acide ascorbique.....	1,0%
- Lécithine de soja.....	0,6%
- Huile de vaseline.....	2,4%
- Acide caféique.....	0,2%
- Palmitate d'ascorbyle.....	1,5%
- Salicylate d'hexadécylamine.....	0,5%
- N-Acétyl cystéine.....	0,3%
- Polymère carboxyvinyle vendu sous le nom de "Carbopol 940" par la Société Goodrich.....	0,2%
- Triéthanolamine.....	0,2%
- Parfum.....	0,8%
- Conservateur (Parahydroxybenzoate de méthyle).....	0,25%
- Eau.....	100 % en poids

V - Fluide de soin pour le corps

- Lipide amphiphile non ionique de formule générale



dans laquelle R est un radical hexadécyle et n a une valeur statistique moyenne égale à 3.....

- Cholestérol.....	4,5%
- Dicétylphosphate.....	1,0%
- Parahydroxybenzoate de méthyle.....	0,3%
- Eau déminéralisée stérile.....	30,0%

2ème PHASE

On ajoute à la dispersion de sphérules obtenue dans la première phase les substances suivantes :

- Parfum.....	0,4%
---------------	------

- Huile de tournesol.....	10,0%
- Huile de paraffine.....	4,0%
- Vitamine F.....	2,0%
- Lécithine de soja.....	1,0%
- Acide caféique.....	0,1%
- Palmitate d'ascorbyle.....	1,0%
- Salicylate d'hexadécylamine.....	0,2%
- N-acétyl cystéine.....	0,1%
- Polymère carboxyvinyle vendu sous le nom de "Carbopol 940" par la Société Goodrich.....	0,4%
- Triéthanolamine.....	0,4%
- Eau déminéralisée.....q.s.p....	100 % en poids

VI - Crème solaire

- Lanolate de magnésium.....	7,2 %
- Alcool de lanoline.....	1,8 %
- Huile de tournesol.....	20,6 %
- Vitamine F	2,0 %
- β -carotène	0,1 %
- Lécithine de soja.....	0,4 %
- Huile de paraffine.....	4,0 %
- Acide caféique.....	0,1 %
- Palmitate d'ascorbyle.....	0,4 %
- Acide citrique.....	0,05%
- Glutathion.....	0,05%
- N-acétyl cystéine.....	0,05%
- EDTA.....	0,15%

- Acide ascorbique.....	1%
- Poudre de polyéthylène.....	10,0%
- Acide 2-phényl benzimidazole 5-sulfonique vendu sous la dénomination de "EUSOLEX 232" par la Société MERCK.....	3,0%
- 2-hydroxy 4-méthoxy benzophénone vendu sous la dénomination de "UVINUL M40" par la Société BASF...	3,0%
- Parfum.....	1,0%
- Parahydroxybenzoate de méthyle.....	0,15%
- Parahydroxybenzoate de propyle.....	0,15%
- Eau.....q.s.p.	100 % en poids

VII -Huile pour le visage et le corps

- Huile de karité	2,0 %
- Huile de Tournesol	31,8 %
- Vitamine F	2,0 %
- Huile de soja	32,0 %
- Tocophérols	0,3 %
- Acide citrique	0,15 %
- Palmitate d'ascorbyle	1,2 %
- N-acétyl cystéine	0,15 %
- EDTA	0,05 %
- Polypeptide "KERASOL" (matière active)	1,5 %
- Lécithine de soja	0,1 %
- Huile d'arachideq.s.p....	100 % en

poids

VIII -Crème de soin "Emulsion eau-dans-l'huile"

- Lanolate de magnésium	14,4 %
- Alcool de lanoline	3,6 %
- Huile de Tournesol	40,0 %
- Myristate d'isopropyle	8,0 %
- Ozokérite	4,0 %
- Vitamine F	2,0 %
- Acide ascorbique	0,6 %
- Lécithine de soja	5 %

	- Tocophérols	0,2 %
	- Palmitate d'ascorbyle	0,9 %
5	- Glutathion	0,05 %
	- N-acétyl-cystéine	0,05 %
	- Acide citrique	0,1 %
10	- EDTA	0,1 %
	- Polypeptide "Polypeptide SF" (matière active) ...	2,8 %
15	- Parfum	0,8 %
	- Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3 %
	- Eau	100 % en poids

20

Etude sur la stabilisation du palmitate d'ascorbyle

Afin de déterminer l'effet stabilisant du couple agent complexant - thiol sur le palmitate d'ascorbyle, plusieurs solutions dans l'éthanol ont été étudiées.

25 La détermination, dans le temps, du taux de dégradation du palmitate d'ascorbyle a été effectuée par HPLC. Les solutions étudiées ont été les suivantes :

Solution A:

30 Palmitate d'ascorbyle à 0,05 %

Solution B:

Palmitate d'ascorbyle à 0,05 %
N-acétylcystéine à 0,01%

Solution C:

35 Palmitate d'ascorbyle à 0,05 %
EDTA à 0,01 %

Solution D:

40 Palmitate d'ascorbyle à 0,05 %
N-acétylcystéine à 0,01%
EDTA à 0,01 %

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 1.

45 Comme on peut le constater en fonction de la courbe correspondant à la solution D, le taux de dégradation du palmitate d'ascorbyle est très nettement inférieur aux autres solutions ce qui démontre le caractère stabilisant du couple agent complexant (EDTA) - thiol (N-acétylcystéine).

En effet, au bout de 40 jours, le taux de dégradation du palmitate d'ascorbyle dans la solution D n'est que de 30% environ alors que pour les solutions A, B et C, le palmitate d'ascorbyle est totalement dégradé au bout de la même période.

50

2 - Etude de l'effet de synergie entre le palmitate d'ascorbyle, stabilisé par le mélange SHDA + N-acétylcystéine, et les tocophérols

L'huile utilisée dans cet essai est la vitamine F.

55 On a préparé des mélanges de vitamine F avec diverses quantités de tocophérols, de palmitate d'ascorbyle, de salicylate d'hexadécylamine (SHDA) et de N-acétylcystéine. Les quantités sont précisées dans le tableau I ci-après ; elles sont exprimées en % et sont rapportées à une même quantité (100g) de vitamine F.

On porte les échantillons étudiés à 100°C sous un barbotage d'air (20 l/h) de façon à effectuer une oxydation accélérée de l'huile.

60 On suit alors en continu la concentration en acides volatils, résultant de la dégradation des hydroperoxydes et des aldéhydes, formés par oxydation, dans une cellule remplie d'eau dans laquelle plonge une électrode de platine. Cette électrode mesure l'évolution de la conductivité en fonction du temps. L'oxydation provoque une augmentation de la conductivité.

Le temps d'induction, qui représente le temps au bout duquel l'oxydation commence, est déterminé par l'intersection des deux tangentes à la courbe d'autooxydation.

65

TABLEAU I

Palmitate ascorbyle	SHDA*	N-Acétylcystéine	Tocophérols	Temps d'induction
-	-	-	0,20	60 min.
0,20	-	-	-	20 min.
0,20	-	-	0,20	92 min.
-	0,20	0,10	-	15 min.
0,20	0,20	-	0,20	93 min.
0,20	-	0,10	0,20	96 min.
0,20	0,20	0,10	0,20	114 min.

* salicylate d'hexadécylamine

Le temps d'induction de la vitamine F, seul, sans agent anti-oxydant est de 15 minutes.

Le tableau I montre que l'association du salicylate d'hexadécylamine et de N-acétyl cystéine, seule, ne produit aucun effet. Par contre, comme cela est connu, l'association alpha-tocophérol + palmitate d'ascorbyle amène une augmentation importante du temps d'induction. Ce temps d'induction est encore notablement amélioré par l'association salicylate d'hexadécylamine + N-acétyl cystéine alors que chacun de ces deux agents ajouté seul au mélange alpha-tocophérol + palmitate d'ascorbyle est pratiquement sans influence.

3 - Etude de l'effet de synergie entre le palmitate d'ascorbyle, stabilisé par le mélange SHDA + N-acétylcystéine et l'acide caféique

On opère comme précédemment. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Palmitate d'ascorbyle	SHDA	N-acétylcystéine	Acide caféique	Temps d'induction
0,25	-	-	0,10	93 min.
0,21	0,21	0,10	0,10	315 min.

Le tableau II montre l'effet de synergie apporté par l'addition, au système étudié, de l'association salicylate d'hexadécylamine - N-acétyl cystéine.

Cette association augmente considérablement le temps d'induction du système acide caféique + palmitate d'ascorbyle, alors qu'utilisée seule, cette association, comme cela a été montré dans le tableau I ci-dessus n'a aucun effet.

Revendications

1. Système anti-oxydant à base d'au moins un ester d'ascorbyle stabilisé, caractérisé par le fait qu'il

comprend au moins un agent complexant et au moins un thiol.

2. Système anti-oxydant selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'ester d'ascorbyle est un ester d'acide aliphatique ayant de 6 à 24 atomes de carbone tel que le stéarate, le palmitate ou le laurate d'ascorbyle.

3. Système anti-oxydant selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'agent complexant est l'acide éthylènediamine tétracétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine pentacétique, le salicylate d'hexadécylamine, l'acide citrique, l'acide tartrique, le tartrate de sodium, l'acide phytique, le dibenzylidithiocarbamate ou leurs mélanges.

4. Système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait qu'il contient en outre un agent complexant secondaire tel que le sorbitol.

5. Système antio-oxydant selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le thiol est la N-acétylcystéine, le glutathion ou leurs mélanges.

6. Système anti-oxydant selon la revendication 1 ou 2 caractérisé par le fait que l'ester d'ascorbyle est présent à raison de 5 à 87,5 % en poids.

7. Système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que l'agent complexant est présent à raison de 2 à 25 % en poids et que le thiol est présent à raison de 1 à 37,5 % en poids.

8. Système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait qu'il contient en outre au moins un tocophérol ou un mélange de tocophérols.

9. Système anti-oxydant selon la revendication 8 caractérisé par le fait qu'il contient en outre un polypeptide, le rapport en poids de polypeptide au(x) tocophérol(s) devant être supérieur ou égal à 3.

10. Système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait qu'il contient en outre de l'acide caféique ou un de ses esters.

11. Système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait qu'il est constitué de :

0,5 à 20% de tocophérol(s) ou d'acide caféique
(ou d'un de ses esters)

8 à 70% d'un ester d'ascorbyle

4 à 20% d'un agent complexant

2 à 30% d'un thiol.

12. Système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11 caractérisé par le fait qu'il est constitué de :

0,5 à 20 % de tocophérol(s)

8 à 70% d'un ester d'ascorbyle

4 à 20% d'un agent complexant

2 à 30% d'un thiol.

1,5 à 80% d'un polypeptide.

13. Système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que le rapport molaire de l'ester d'ascorbyle au(x) tocophérol(s) ou à l'acide caféique ou l'un de ses esters est supérieur ou égal à 3.

14. Composition contenant des corps gras caractérisée par le fait qu'elle contient un système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient un système anti-oxydant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, les proportions des constituants du système anti-oxydant par rapport au poids total de la composition étant de :

Tocophérol(s)

ou

Acide caféique (ou un de ses esters) 0 à 0,5 %

et de préférence 0,05 à 0,5 %

Ester d'ascorbyle 0,45 à 1,6 %

Agent complexant 0,2 à 0,5 %

Thiol 0,1 à 0,7 %

16. Composition cosmétique selon la revendication 15 caractérisée par le fait que les proportions des constituants du système anti-oxydant par rapport au poids total de la composition sont de :

Tocophérol(s) 0,05 à 0,5 %

Ester d'ascorbyle 0,45 à 1,6 %

Agent complexant 0,2 à 0,5 %

Thiol 0,1 à 0,7 %

Polypeptide 0,05 à 8 %

17. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, caractérisée par le fait que l'ester d'ascorbyle est le palmitate d'ascorbyle.

18. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que l'agent complexant est l'acide éthylènediamine tétracétique, le salicylate d'hexadécylamine, l'acide citrique, le sel pentasodique de l'acide diéthylènetriamine pentacétique, l'acide tartrique ou son sel de sodium, l'acide phytique ou le dibenzylidithiocarbamate ou un mélange de ceux-ci.

19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée par le fait que le thiol est la N-acétylcystéine, le glutathion ou leurs mélanges.

20. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une crème destinée à la protection de l'oxydation des lipides de la peau.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

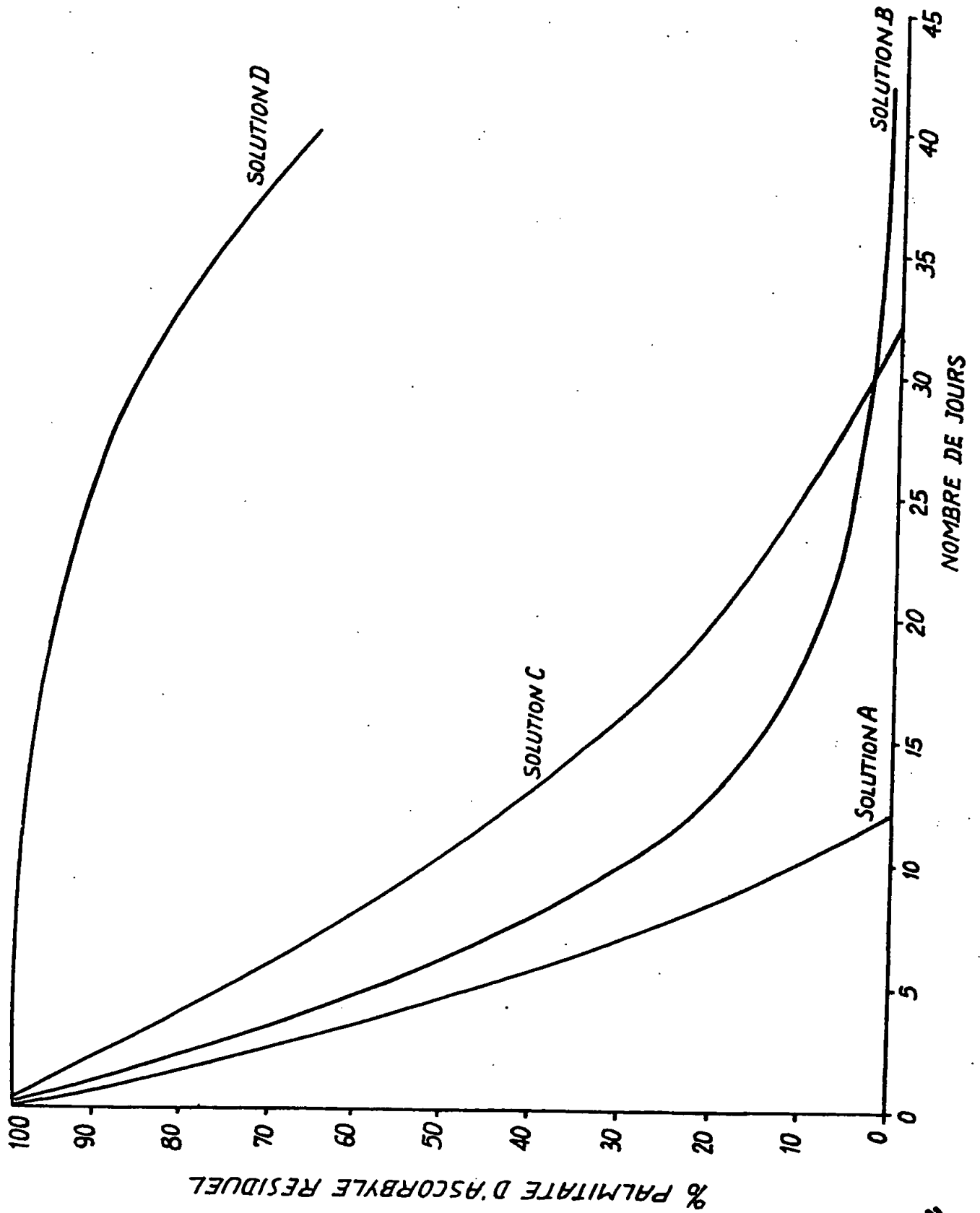
50

55

60

65

0280606





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 0283

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-1 438 158 (LEROI) * Résumé; colonne 1, lignes 20-23 * ---	1	C 09 K 15/12 A 61 K 7/48 A 61 K 7/06
A	DE-B-1 239 063 (H. JANISTYN) * Revendication * ---	1	
A	FR-A-2 282 266 (PHARMACIA AB) * Revendications * ---	1	
A	DE-A-2 550 648 (SHEFFNER) * Revendication * ---	1	
A	FR-A-2 092 822 (BRISTOL-MYERS) * Revendications * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 09 K A 61 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17-05-1988	Examinateur DELANGHE L. L. M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

THIS PAGE BLANK (USPTO)